

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIX.

1912

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXI.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1912

seguire ulteriormente questi studi nè di recarci a fare esplorazioni sul posto. A tutto ciò devesi aggiungere anche il fatto che uno di noi, avendo lasciato l'Università di Padova per quella di Pisa, dovette interrompere parecchi dei lavori in corso. Non escludiamo che altri minerali a più grande contenuto in uranio — e anche, eventualmente, radiiferi — possano trovarsi nelle rocce di Montecristo, come lo suppone anche il Millosevich: e per quanto le esperienze da noi fatte non sieno molto incoraggianti, pure qualche saggio più esteso, e su rocce scavate a maggior profondità, sarebbe desiderabile.

Accertammo poi la presenza dell'uranio nel tufo radioattivo dal quale scaturisce la celebre acqua di Fiuggi, nel quale tufo sono pure contenuti rame, titanio, vanadio, bario, acido fosforico. Questo tufo è molto radioattivo; è, senza dubbio, tra le rocce comuni, la più radioattiva conosciuta in Italia. I risultati di queste indagini furono già pubblicati nella Nota di R. Nasini e M. G. Levi: *Studio chimico-fisico sulla sorgente di Fiuggi presso Anticoli di Campagna* (1).

Chimica. — *Analisi di una molibdenite di Calabria.* Nota del Socio R. NASINI e del prof. ENRICO BASCHIERI.

La molibdenite in Italia è stata trovata solo in pochi luoghi.

Il Jervis (2), senza dire di dove ha tratto le informazioni, la cita in provincia di Torino, a Courmayeur (2); a Traversella (2), in granuli nella sienite; a Drusacco (2), associata alla calcopirite; in provincia di Novara a Quittengo (2), associata alla pirite in ganga di quarzo; in provincia di Sondrio (2), in scagliette o laminette minute, affatto insignificanti, nel granito al Bolladore presso Sondalo; in provincia di Cagliari (3) ad Assemini (3), rarissima; a Villaputzu, associata al quarzo (3). In Piemonte la molibdenite venne scoperta per la prima volta verso l'anno 1856 dall'illustre mineralogista Quintino Sella, a Macchetto (Vallone di Rialmosso, comune di Quittengo Biella) e presso Traversella.

Lo studio chimico della molibdenite del Biellese è stato fatto da A. Cossa (4) e, recentemente, anche dallo Zambonini (5).

(1) Gazz. chim. italiana, XXXVIII, 1, pag. , 1908.

(2) G. Jervis, *I tesori sotterranei dell'Italia*, vol. I, pag. 84, 123, 126, 133, 219. Torino, 1873.

(3) G. Servis, *I tesori sotterranei dell'Italia*, vol. II, pag. 36-180.

(4) *Sulla molibdenite del Biellese*. Atti Regia Accad. dei Lincei, Transunti, 1877 (3^a), 1, 206.

(5) I. Zambonini, *Ueber die Drusenmineralien des Syenits der Gegend von Biella*. (Zeitschr. f. Krystallographie u. s. w. XL Band, 2 u 3 Heft). pag. 211. Leipzig, 1905.

In Toscana, questa specie fu menzionata da Giuseppe Giuli ⁽¹⁾ nella miniera del Bottino presso Serravezza nelle Alpi Apuane; però il d'Achiardi ⁽²⁾ pone in dubbio la sua esistenza, inchinando piuttosto a credere essere il Giuli caduto in equivoco con la boulangerite compatta, che per il suo colore e per la sua particolare lucentezza somiglia molto alla molibdenite. La molibdenite è stata trovata inoltre al M. Somma, sempre associata alla galena ⁽³⁾; alle Isole dei Ciclopi ⁽⁴⁾ nel basalto, molto rara, ed infine in Sardegna nel vallone Ospe, non lungi da Oliena ⁽⁵⁾.

Della presenza di molibdenite presso Bivongi in Calabria dava notizia il Cortese nel 1894 ⁽⁶⁾, e questa molibdenite fu analizzata da M. Spica ⁽⁷⁾.

La molibdenite di Bivongi è stata recentissimamente studiata dal professore U. Panichi ⁽⁸⁾.

Pure proveniente dalla Calabria e dalla stessa regione metallifera di Stilo è il campione da noi esaminato.

In esso la molibdenite è disseminata nel quarzo, associata ad ocre molibdica formatasi, secondo ogni probabilità, in seguito a decomposizione del solfuro di molibdeno. Si presenta sotto forma di laminette facilmente sfaldabili, di splendore metallico, colore bleu grigio; sulla carta lascia il caratteristico tratto verde-giallastro. Quasi tutti gli autori affermano ⁽⁹⁾ che la molibdenite, anche se ridotta in lamine molto sottili, riesce perfettamente opaca; solo il Knop ⁽¹⁰⁾ dice di aver notato in questo minerale la trasparenza verde porro, con cui sarebbe in rapporto la traccia verde-gialla, stralasciata dal minerale sulla carta.

Noi abbiamo potuto con certezza osservare che le laminette, ridotte convenientemente sottili ed osservate al microscopio, appaiono realmente colorate in verde-porro; ed inoltre, a nicol incrociati ed a luce parallela, appaiono

⁽¹⁾ Giuseppe Giuli, *Staz. miner. Tosc.* 1842.

⁽²⁾ A. d'Achiardi, *Mineralogia Toscana*, 2, 328, Pisa, 1873.

⁽³⁾ G. Freda, *Breve cenno sulla composizione chimica e sulla giacitura della molibdenite ecc.*, del M. Somma. Rend. della R. Acc. delle Scienze Fis. e Matemat. di Napoli, fascicolo II, novembre 1883.

⁽⁴⁾ A. Silvestri, *Sulla molibdenite delle Isole dei Ciclopi*. Boll. Acc. Gioenia di Scienze Naturali di Catania, fasc. XXXII, 19 marzo 1893.

⁽⁵⁾ D. Lovisato, *Contributo alla mineralogia sarda*. Rend. Acc. Lincei, pag. 258, 4 aprile 1886, Roma.

⁽⁶⁾ *Descrizione geologica della Calabria*, pubblicata a cura del R. Ufficio Geologico. Roma, 1895.

⁽⁷⁾ M. Spica, *Intorno all'analisi di un minerale di molibdeno ecc.* Gazz. chimica, XXIV, 1, 1894, pag. 97.

⁽⁸⁾ U. Panichi, *Molibdenite ecc.* Questi Rend., XX, 2, 654, dicembre 1911.

⁽⁹⁾ Citiamo fra gli altri: Dana, *The System of Mineralogy*, pag. 41, New York, 1892; C. Hintze, *Handbuch der Mineralogie*, erster Band, Dritte Lieferung, pag. 410 e segg., Leipzig, 1899.

⁽¹⁰⁾ Neues Jahrb., (1856), 46.

completamente estinte, e ciò d'accordo con la sfaldatura basale e con la cristallizzazione esagonale del minerale (1).

Una determinazione del peso specifico eseguita col pnenometro alla temperatura di 15° 8 C., dette il valore 4.62, che assai si avvicina a quello medio trovato dal Cossa (2) su quattro determinazioni: 4.70.

I caratteri chimici del minerale concordano con quelli generalmente ammessi per la molibdenite, e cioè: al cannello ferruminatorio è infusibile; colora la fiamma in giallo verde; anche per aggiunta di aria calda è infusibile, sia nella fiamma di ossidazione sia in quella di riduzione: tuttavia, con ossigeno, fonde, formando vapori-bianco giallastri ed un deposito cristallino bianco (3). In un erogiuolo aperto dà vapori solforosi ed un sublimato giallo pallido di MoO_3 ; anche sul carbone dà vapori solforosi, e lo ricopre di una polvere bianco-giallastra a caldo, bianca a freddo. Fondendo con nitrato potassico, si ha una viva reazione, con fenomeno luminoso; sciogliendo la massa fusa nell'acqua, si ha una soluzione incolore la quale, trattata con acido cloridrico e zinco, oppure con cloruro stannoso, diventa successivamente azzurra, verde e bruna. È pochissimo solubile in acido solforico concentrato e bollente o, in acido cloridrico; si scioglie invece bene nell'acqua regia e viene ossidato dall'acido nitrico, con formazione di MoO_3 . In corrente di cloro si scompone completamente, con formazione di cristalli grigi di pentacloruro.

Oltre a queste reazioni, già note, abbiamo osservato che la molibdenite si scioglie in idrato potassico a caldo; ed inoltre che, facendo agire clorato potassico in soluzione su polvere di molibdenite a caldo (4), la temperatura durante il riscaldamento rimane stazionaria circa a 87, ma non si avverte alcuna reazione sensibile. Filtrando, però, dopo alquanto tempo il liquido filtrato dà reazione manifesta di solfato con cloruro baritico. In solfuro sodico invece, a caldo, la molibdenite appare affatto insolubile, pur prolungando il riscaldamento per parecchie ore.

Il minerale, posto in soluzione di cloruro d'oro, si ricopre di uno strato di oro metallico, e ciò conformemente a quanto ha trovato il Cossa (5). Invece non siamo riusciti ad osservare che esso si ricopra, sia pur lentamente, di rame in soluzione di solfato di rame, come riporta l'Hintze (6).

(1) La cristallizzazione della molibdenite fu per un certo tempo dubbia, ed essa fu ritenuta esagonale o monoclina ed anche rombica; ma dopo gli studii di Kenngot (Uebers. miner. Forsch., 1855 — 105), quasi da tutti viene considerata esagonale.

(2) loco citato.

(3) G. Spezia, *Groth's Zeitschr.*, 14, 503.

(4) In modo simile a quanto ha fatto lo Spezia per la pirite. Vedi: *Azione chimica del clorato di potassio sulla pirite e sull'haerite*. Rendic. Acc. delle Sc. di Torino, volume XLIII, 5 aprile 1908.

(5) loco citato.

(6) *Handb ecc.*, pag. 411.

L'analisi qualitativa del minerale non rivelò in esso la presenza di altri elementi, oltre lo zolfo e il molibdeno.

Masataka Ogawa ha recentemente pubblicato due Note ⁽¹⁾ su alcuni minerali del Giappone, reinite e molibdenite, nei quali avrebbe trovato la presenza di un nuovo elemento, il nipponio, cui competerebbe il peso atomico 100, cioè dell'elemento la cui esistenza e proprietà erano state prevedute dal Mendeleieff.

Il metodo da lui seguito nell'esaminare se nella molibdenite fosse contenuto il nuovo elemento, è il seguente:

Il minerale, polverizzato, fu bruciato all'aria fino a che non mandava più vapori solforosi. Il residuo, giallo a caldo e giallo-verdastro pallido a freddo, fu posto a digerire con soluzione diluita di ammoniaca. Quindi la porzione insolubile in ammoniaca fu posta a digerire con acido cloridrico diluito, e la soluzione venne filtrata dalla parte indecomposta del minerale.

La soluzione acida fu quasi neutralizzata con ammoniaca; e, dopo saturazione con cloruro ammonico e stare a sè, si formò un precipitato giallo pallido. Il precipitato, apparentemente vanadiato ammonico, fu separato per filtrazione.

Nel filtrato giallo-verdastro venne fatto passare idrogeno solforato, fino a saturazione; ed il precipitato nero, con ciò formatosi, fu filtrato. Il filtrato venne liberato dall'idrogeno solforato per ebullizione, e fu aggiunto allora perossido di idrogeno e ammoniaca.

Gli idrossidi precipitati furono ridisciolti in acido cloridrico diluito e riscaldati aggiungendo iposolfito sodico per separare il ferro. Gli stessi furono filtrati, fusi con una miscela di carbonato sodico e di nitrato potassico, e la massa fusa venne sciolta in acqua.

Dopo decomposizione della soluzione con acido, l'ammoniaca dava solo un piccolo intorbidamento, dovuto apparentemente alla presenza di piccole quantità di alluminio. Riducendo con zinco e acido cloridrico, l'ammoniaca dava un abbondante precipitato in presenza di un eccesso di cloruro ammonico. Lo spettro dell'idrossido così ottenuto e sciolto in acido cloridrico, mostrava le stesse linee di quello osservato nella thorianite e reinite. (Lo zinco usato per la riduzione era preparato per elettrolisi di una soluzione pura di solfato di zinco e di ammonio).

La soluzione ammoniacale ottenuta trattando con ammoniaca, il minerale arrostito conteneva anch'essa una porzione dell'elemento in questione. Questa soluzione, dopo acidificazione con acido acetico e separazione dell'acido molibdico come molibdato baritico, non dette alcun precipitato con ammoniaca: ma, dopo riduzione con zinco e acido cloridrico, l'ammoniaca, in pre-

⁽¹⁾ *Preliminary note on a new element in thorianite* (The Journal of the College of Sc. Imperial University of Tokyo, agosto 1908, art. 15); *Preliminary note on a new element allied to molybdenum* Ibid., art. 16).

senza di cloruro ammonico, produsse un precipitato simile a quello ottenuto in eguali condizioni dalla soluzione cloridrica del minerale.

Nel modo descritto abbiamo esaminato 20 gr. circa di molibdenite bene polverizzata; ma non si è mai formato il precipitato caratteristico giallo pallido che l'Ogawa ha osservato nell'esaminare la molibdenite del Giappone. Il residuo della calcinazione del minerale era quasi interamente solubile in ammoniaca; e ciò che rimaneva, era costituito da minerale indecomposto e da tracce minime di ferro, quali si possono acquistare facilmente dai reattivi.

A proposito della purezza che ordinariamente presenta la molibdenite, è da notarsi che il de Grammont (1) ha osservato nello spettro della molibdenite solo le linee del molibdeno. Fu fatta l'analisi quantitativa del minerale.

Lo zolfo è stato pesato a solfato baritico, e il molibdeno a triossido. Per l'ossidazione dello zolfo fu seguito il metodo consigliato dal Carnot (2), che consiste nel far passare una corrente di cloro in una soluzione calda di potassa in cui il minerale polverizzato si trova in sospensione.

L'ossidazione del metallo e dello zolfo avviene con molta rapidità, e ben presto tutto è sciolto. Si acidifica con acido cloridrico, si scalda il cloro scaldando debolmente, e si aggiunge cloruro baritico, lasciando deporre il solfato baritico a temperatura ordinaria, per evitare la precipitazione dell'acido molibdico.

La determinazione del molibdeno come triossido è stata fatta seguendo le norme date dal Treadwell (3).

Dello zolfo fu fatta una sola determinazione: del molibdeno due, avendo nella prima avuto causa di perdita per essere la calcinazione avvenuta a temperatura un po' troppo elevata.

I valori trovati sono riportati nelle colonne I e II; i teorici, nella III.

	I	II	III
Mo	57.84	59.30	59.95
S	41.20	41.20	40.04
	<u>99.04</u>	<u>100.50</u>	<u>100.00</u>

Biologia. — *Nuovi contributi allo sviluppo dei Murenoidi.*
Nota del Socio B. GRASSI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

(1) *Analyse spectrale des minéraux.* (Bull. soc. franc. de mineral. 1895, 18, 274.

(2) A. Carnot, *Traité d'analyse des substances minérales*, tom. II, pag. 770. Paris, 1904.

(3) *Kurzes Lehrbuch des analytischen Chemie*, 2, 182.